

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-293948

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)12月24日

C 07 C 51/235

53/134

59/125

8318-4H

6670-4H

A-8318-4H

E-8318-4H

8318-4H

8318-4H

59/70

61/135

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 カルボン酸の製法

⑭ 特 願 昭61-141531

⑮ 出 願 昭61(1986)6月19日

優先権主張 ⑯ 1985年6月20日 ⑰ 西ドイツ(DE) ⑱ P3522032.5

⑲ 発 明 者 エルンスト・インゴ ドイツ連邦共和国、ノイーアンスパツハ、アム・ツオイネー・ロイポルト フェルト、15

⑳ 出 願 人 ヘキスト アクチエン ドイツ連邦共和国 フランクフルト アム マイン (番地ゲゼルシャフト なし)

㉑ 代 理 人 弁理士 江崎 光好 外1名

明 細 書

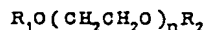
項 記 載 の 方 法。

1 発 明 の 名 称

カルボン酸の製法

2 特 許 請 求 の 範 囲

- 1 水と可溶化剤との混合物中での酸素を用いる、水溶性に限りのある第一級アルコールの白金触媒酸化によつてカルボン酸を製造する方法において、可溶化剤として一般式



(式中nは1~4であり、R₁およびR₂はそれぞれ炭素原子数1~4個のアルキル基である)

で示されるエーテルを使用することを特徴とする方法。

- 2 可溶化剤としてジエチレングリコールジメチルエーテルまたはトリエチレングリコールジメチルエーテルを使用する、特許請求の範囲第1項記載の方法。

- 3 水/可溶化剤の比が0.1から100までの間である、特許請求の範囲第1項または第2

3 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、水と可溶化剤との混合物中での酸素を用いる、水溶性に限りのある第一級アルコールの白金触媒酸化によつてカルボン酸を製造する方法に関する。

白金触媒の存在下で第一級アルコールを酸素で酸化してカルボン酸を製造することは、かなり前から知られている。一般に反応は、溶剤として水を用いて行なわれる(米国特許第3342858号明細書、米国特許第3799,977号明細書、ドイツ特許出願公開第2936123号明細書)。

アルコールとカルボン酸の水溶性に限りがある場合には、炭化水素が溶剤として使用される(米国特許第3407,220号明細書)。しかしこれは、いくつかの欠点を伴う。例えば反応は、高い酸素分圧でだけ、適度に大きな速度で進む；更に、酸素の存在下で炭化水素を使用するには、爆発の危険を少なくするために、費用のかかる安全対策が必要である。

生じたカルボン酸をまず直ちに相当するアルカリ金属塩に変える場合には、水中で行なうこともできる（米国特許第4,238,625号明細書）。そのために必要なモル量の塩基を使用すると、希望したカルボン酸を次に無機酸で遊離させる際にモル量の塩が生じ、これの処理にかなりの費用がかかる。

水溶性に限りのある第一級アルコールを可溶化剤の存在下で水中で白金触媒によつて酸化することは既に提案されたが、そのような成分の種類は具体的には記載されなかつた（ドイツ特許出願公開第2,851,788号明細書）。

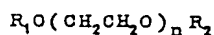
従つて本発明の目的は、水溶性に限りのある第一級アルコールを水中で白金触媒によつて酸素で酸化するのに適した可溶化剤を提供することであつた。

適当な可溶化剤ならば次のようないくつかの特性を示さなければならぬ：

- 反応条件で不活性；
- 蒸気室での爆発の危険を避けるために、35

必要でない。炭化水素を溶剤として使用することまたは反応条件で揮発性の可溶化剤を使用することと比較して、本発明による方法は工業的にかなり簡単かつ安全に実施することができる；なぜなら、蒸気室には酸素のほかにも水が存在するので、爆発性のガス混合物が避けられるからである。

可溶化剤として使用するグリコールエーテルは、一般式

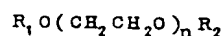


（式中 n は 1 ~ 4 であり、 R_1 および R_2 はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 4 個のアルキル基である）で示される。その中で式 $CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 、 $C_2H_5O(CH_2CH_2O)_nC_2H_5$ 、または $CH_3O(CH_2CH_2O)_nC_2H_5$ で示されるジメチルエーテル、ジエチルエーテル、またはメチルエチルエーテル、特にジメチルエーテルが好ましい。不活性、低揮発性および分離し易さという判断基準で評価すると、100℃から約250℃までの範囲内の沸点を有するグリコールエーテル例えばジエチレングリコー

ないし95℃の通常の温度で過剰の酸素によつて酸化しない；

- 反応混合物からたやすく分離することができる。

従つて本発明は、水と可溶化剤との混合物中の酸素を用いる、水溶性に限りのある第一級アルコールの白金触媒酸化によつてカルボン酸を製造する方法において、可溶化剤として一般式



（式中 n は 1 ~ 4 であり、 R_1 および R_2 はそれぞれ炭素原子数 1 ないし 4 個のアルキル基である）

で示されるエーテルを使用することを特徴とする方法に関する。

今や本発明による方法を使用して、水に溶解しにくいアルコールを簡単かつ経済的に酸化することができる。本発明による方法では上記のように水酸化アルカリを使用する必要がないので、後処理の際に費用のかかる無機塩の処理は

ルジメチルエーテルおよびトリエチレングリコールジメチルエーテルが特に適する。

$n > 4$ でありそして／または R_1 および R_2 がそれぞれ 4 個よりも多い炭素原子を有するアルキル基であるような一般式 $R_1O(CH_2CH_2O)_nR_2$ で示されるグリコールエーテルも使用することができる；しかし、比較的高い沸点なので、蒸留による回収にもつと費用がかかる。

手に入れやすさと価格の点で本方法を経済的に利用することができるならば、他のエーテル例えばプロピレングリコールエーテルまたはクロトンエーテルもまた使用することができる。

水の量に対するエーテルの使用量は、広い範囲で変動しうる。使用するアルコールが反応温度で丁度完全に溶解するような量にするのが適切である。これは一般に、水／可溶化剤の比が 0.1 から 100 までの間であるということである。

一般に、本発明による方法では、水溶性に限りのある事実上すべての第一級アルコール、即

ち、 α -および/または180-アルキルおよび/またはシクロアルキルおよび/またはアリール基をもっているそして追加のヘテロ原子が存在することのできるアルコール、を相当するカルボン酸に酸化することができる。

例えば次のものを使用することができる：脂肪族アルコール、例えば1-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチル-1-ブタノール、1-ヘブタノール、1-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、イソオクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-テトラデカノール、1-ペンタデカノール、1-ヘキサデカノール、1-ヘブタデカノール、1-オクタデカノール、1-ノナデカノール、1-エイコサノール、1-ドコサノール、1-テトラコサノール、1-ヘキサコサノール、1-

-オクタコサノール；またはR=アルキル、シクロアルキルもしくはアリールそして $n > 1$ の一般式 $RO(CH_2CH_2O)_nH$ で示されるグリコールエーテル、例えばブチルグリコール、ペンチルグリコール、ヘキシルグリコール、シクロヘキシルグリコール、2-エチルヘキシルグリコール、フェニルグリコール、*o*-sec-ブチルフェニルグリコール、*p*-ノニルフェニルグリコール、ヘキシルジグリコール、2-エチルヘキシルトリグリコール、フェニルポリグリコール。

特にアルコールを、水と可溶化剤との混合物中10ないし50%の濃度の溶液の形で使用する。一般に、もつと低い濃度であることは可能であるが、その結果反応生成物の単離の費用が増加する。もつと高い濃度であることもできる；しかし、アルコール濃度が増加するにつれて反応速度が徐々に減少する。

反応温度は一般に20℃から150℃までの間であり、後者の温度を得るのには場合により過圧を使用しなければならない。35℃から95

℃までの範囲が好ましい；なぜなら、そのとき特に高い選択性および反応性が得られるからである。

好ましい酸化剤は、純粋な酸素である；しかし、酸素と不活性ガス例えば空気との混合物を使用することもできる。

適当な白金触媒は、市販の担持触媒、特に5ないし10重量%の白金を含む活性炭である。

加圧は不可欠ではないが、反応速度は酸素分圧によつて顕著に増加する。従つて、1 bar から10 bar までの圧力範囲（絶対圧力）が好ましい。もつと高い圧力、例えば100 bar では、反応はもつと速く進む；しかしその場合、一層高い反応速度の長所は、一層多い投資額によつて相殺されうる。

過圧にしてまたは過圧にせずに液相で反応を行なうのに適するすべての装置で、例えばかく拌タンクでまたは懸濁触媒入バブル・カラムで、本発明による方法を実施することができる；しかし、粒状触媒入固定床反応器を流動相反応器

として使用することもできる。

反応混合物は、既知の方法で後処理することができる。適切な方法は蒸留であり、水および可溶化剤並びに反応しなかつた出発物質は、一般的に最初に移行し、反応器の中へ戻すことができる。純度の要求に応じてカルボン酸を、直ちにまたは蒸留によつて精製した後、更に使用することができる。

例1：

200 g の α -オクタン-1-オール、175 g の水、550 g のジグリコールジメチルエーテルおよび50 g の市販触媒（活性炭上の5%の白金）から成る混合物を満たした、外部から加熱した垂直に配置したガラス管（直径：50 mm、長さ：800 mm）の中へ、下方からガラスフリットによつて25 l（標準温度および標準圧力）/h の酸素を90℃の温度で導入した。反応時間は20時間であつた。通過した反応液は19.7重量%のカプリル酸を含んでいた。蒸留による後処理で水およびジグリコールジメチ

ルエーテルの分離後に、77.4%の収量に相当する171.4gのカプリル酸が得られた。

比較例：

可溶化剤を同量の水に替える以外は、例1に記載したと同様に行なつた。反応混合物は、0.1重量%以下のカプリル酸を含有していた。

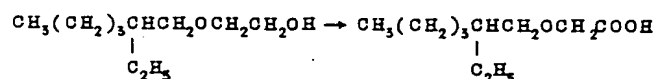
例2：

200gの2-フェノキシエタノール、500gの水、300gのジグリコールジメチルエーテルおよび50gの触媒から成る混合物を、例1に記載した条件で22時間80℃で酸素と反応させた。逡過した反応液は、14.4重量%の2-フェノキシ酢酸を含有していた。

例3：

水255gおよびジグリコールジメチルエーテル545g中の200gのオルト-sec-ブチルフエノキシエタノールを、例1に記載した条件で50gの触媒の存在下で23時間80℃で酸素で酸化した。逡過した反応液中に16.3重量%のオルト-sec-ブチルフエノキシ酢酸が

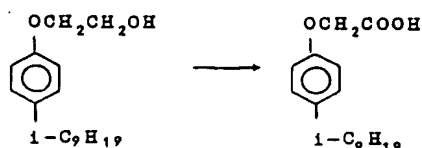
と同様に6時間80℃で酸素と反応させた：



逡過した反応液は、20.6重量%の2-エチルヘキソキシ酢酸を含有していた。蒸留による後処理で水およびジグリコールジメチルエーテルの分離後に、3mmbarで115℃の沸点を示す75.4%の純収率に相当する163gの純粋な2-エチルヘキソキシ酢酸が得られた。

例7：

(さまざまに枝分れしたノニル基を有する) 異性体のp-イソ-ノニルフエノキシエタノールの混合物200g、トリグリコールジメチルエーテル600g、水200gおよび触媒50gを、例1と同様に11時間90℃で酸素と反応させた：



検出された：

例4：

200gのn-オクタン-1-オール、250gの水、550gのテトラエチレングリコール-メチル-tert.-ブチルエーテルおよび40gの触媒から成る混合物を、例1に記載したと同様に25時間80℃で酸素で酸化した。逡過した反応液は、18.3重量%のカプリル酸を含有していた。

例5：

200gの2-エチルヘキサノール、650gのジグリコールジメチルエーテル、150gの水および50gの触媒から成る混合物を、例1と同様に14時間90℃で酸素と反応させた。逡過した反応液は、18.3重量%の2-エチルヘキサン酸を含有していた。

例6：

200gの2-エチルヘキシルグリコール、550gのジグリコールジメチルエーテル、250gの水および50gの触媒を、例1に記載した

触媒の分離後に反応液は、19.2重量%の異性体のp-イソ-ノニルフエノキシ酢酸を含有していた。

例8~10：

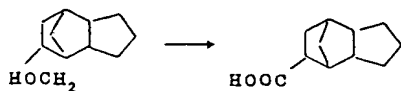
35mlのジグリコールジメチルエーテルと、5mlのH₂Oと、2.5gの触媒(活性炭上の5%のPt)と、例えばオレフィン混合物のヒドロホルミル化およびその次の水素添加によつて得られるような第一級ヒドロキシル基を有する同じ炭素数のアルコールの異性体混合物10gとを滴たした、外部から加熱した垂直に配置したガラス管(直径：25mm、長さ：200mm)の中へ、下方からガラスフリットによつて10ℓ(標準温度および標準圧力)/hの酸素を12時間80℃で導入した。逡過した反応液は、表に記載した量のカルボン酸異性体を含有していた：

表

例	アルコール	カルボン酸	含量(重量%)
8	イソトリデカノール	イソトリデカン酸	18.1
9	イソヘキサデカノール	イソヘキサデカン酸	18.6
10	イソオクタデカノール	イソオクタデカン酸	19.8

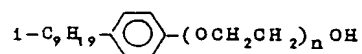
例 1 1 :

10gの8-ヒドロキシメチルトリシクロ
〔5.2.1.0^{2,6}〕デカンを、例8～10と同様に
30gのジグリコールジメチルエーテル、10
gの水および2.5gの触媒の存在下で14時間
80℃で酸素で処理した。逕過した反応液は、
19.1重量%の8-カルボキシトリシクロ〔5.
2.1.0^{2,6}〕デカンを含有していた。



例 1 2 :

n = 3 ~ 8 の一般式



で示されるp-イソノニルフェニルポリグリ
コールの混合物10gを、例8～11と同様に
15gのジグリコールジメチルエーテル、25
gの水および2.5gの触媒と一緒に10時間60
℃で酸素と反応させた。逕過した反応液は、相

当するp-イソノニルフェニルポリグリ
コール酸の混合物を18.3重量%含有していた。

代理人 江 崎 光 好

代理人 江 崎 光 史